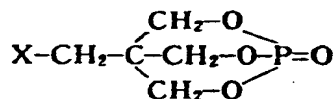


Japanese Patent Publication No. 14072/1991

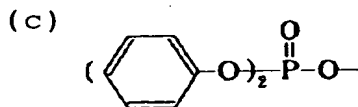
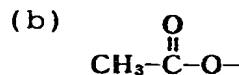
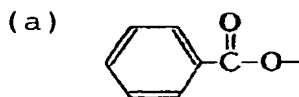
(JP-B2-3-14072)

What is claimed is:

1. A polyphenylene ether composition obtained by adding, to (a) 100 parts by weight of polyphenylene ether or a mixture containing a polyphenylene ether and 80 % by weight or less of other polymeric materials (on the basis of a total content of polyphenylene ether and other polymeric materials), (b) 0.1 to 20 parts by weight of a bicyclic phosphoric acid ester compound shown by the following formula:



wherein X represents an ester group shown by the following formulae



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-14072

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 71/12  
C 08 K 5/527

識別記号

L Q M

庁内整理番号

6917-4 J

⑭ 公告 平成3年(1991)2月25日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリフェニレンエーテル樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-12417

⑰ 公 開 昭59-138260

⑱ 出 願 昭58(1983)1月28日

⑲ 昭59(1984)8月8日

⑳ 発 明 者 田 村 豊 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社  
中央研究所内

㉑ 発 明 者 田 中 良 平 茨城県稲敷郡阿見町大字若栗1315番地 三菱油化株式会社  
中央研究所内

㉒ 出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 山本 隆也

審 査 官 角 田 憲 生

㉔ 参 考 文 献 特開 昭47-38681 (JP, A) 特公 昭53-418 (JP, B 1)  
米国特許3883478 (US, A) 米国特許3944633 (US, A)  
米国特許3947423 (US, A)

1

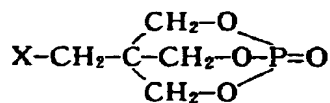
2

⑳ 特許請求の範囲

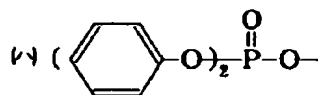
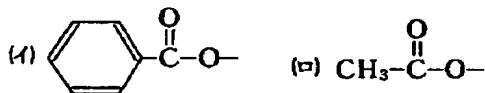
1 (a) ポリフェニレンエーテル、またはポリフェニレンエーテルと80重量% (ポリフェニレンエーテルと他の高分子物質の合計量基準) 以下の他の高分子物質との混合物からなる樹脂100重量部に対し、

(b) 次式で示されるビスクロリン酸エステル化合物0.1~20重量部

を添加したポリフェニレンエーテル樹脂組成物。



但し、Xは次式で示されるエステル基を示す。



発明の詳細な説明

〔I〕 発明の背景

技術分野

本発明は新規の難燃性樹脂組成物に関する。

詳しくは、ポリフェニレンエーテルまたはそれと他の高分子物質との混合物と、ビスクロリン酸エステル化合物とからなる熱的性質に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

ポリフェニレンエーテル樹脂は優れた機械的性質、熱的性質を有し、また、自己消火性を有するため、エンジニアリングプラスチックとして注目されている。

しかし、ポリフェニレンエーテル樹脂の難燃性は必ずしも充分なものとは云えず、また、ポリフェニレンエーテル樹脂単独では成形加工性が著しく悪いために、実際上はスチレン系樹脂 (特公昭43-17812号公報参照) をはじめ各種樹脂とブレンドして成形加工性を改良して使われている。このため、ポリフェニレンエーテル樹脂自体が有する自己消火性が損われ、ポリフェニレンエーテル樹脂単独よりも著しく燃えやすくなるという欠点を有しており、難燃性の改良が望まれている。

## 先行技術

このような欠点を改良する目的で、芳香族ホスフェート化合物、例えば、トリフェニルホスフェートが難燃剤として使用されている。

しかしながら、トリフェニルホスフェートは可塑剤としても働くため、難燃性が付与されると同時に、熱変形温度が低下するという別の問題がで

てくる。そのため、現在のところ、ポリフェニレンエーテル樹脂組成物の難燃化法に関し、満足すべきものはないのが実状である。

## 〔Ⅱ〕 発明の概要

## 目 的

本発明者らは、従来の難燃化技術の欠点を改良すべく、各種の難燃化法の検討を行い、ビスクロリン酸エステル化合物を添加することにより、熱的性質を低下させることなく難燃化できることを見出し、本発明に到達した。

本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂の難燃化を目的とするものであり、ポリフェニレンエーテル樹脂あるいは、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂の欠点である成形性を改良するためにブレンドされる高分子物質とのポリフェニレンエーテル樹脂組成物にビスクロリン酸エステル化合物を添加することにより本

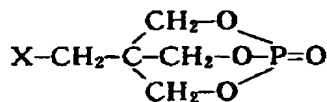
## 要 旨

従つて、本発明によるポリフェニレンエーテル樹脂組成物は

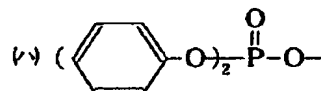
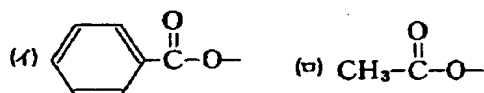
(a) ポリフェニレンエーテル、またはポリフェニレンエーテルと80重量% (ポリフェニレンエーテルと他の高分子物質の合計量基準) 以下の他の高分子物質との混合物からなる樹脂100重量部に対し、

(b) 次式で示されるビスクロリン酸エステル化合物0.1~20重量部

を添加したポリフェニレンエーテル樹脂組成物である。



但し、Xは次式で示されるエステル基を示す。



## 効 果

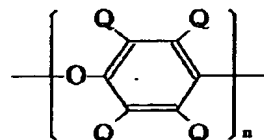
本発明のポリフェニレンエーテル樹脂組成物は難燃性を付与すると共に従来の公知の難燃化方法と比較して難燃剤添加による熱的性質の低下が少ない。

## 〔Ⅲ〕 発明の具体的説明

## (Ⅰ) 樹脂

本発明において使用されるポリフェニレンエーテルとしては米国特許第3306874号、第3306875号、第3257357号および第3257358号明細書を含めた多くの刊行物に記載されている。

中でも好ましいポリフェニレンエーテルは一般式



の循環構造単位を有する重合体である。式中一つの単位の酸素エーテル原子は次の隣接単位のベンゼン核に接続しており、nは正の整数で少なくとも50であり、Qは水素、ハロゲン、三級α-炭素原子を有しない炭化水素基、ハロゲン原子とフェニル核の間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素基、炭化水素オキシ基、およびハロゲン原子とフェニル核の間に少なくとも2個の炭素原子を有するハロ炭化水素オキシ基からなる群より選択した一価置換基を示す。

ポリフェニレンエーテルの代表的な例としては、ポリ(2,6-ジラウリル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジフェニル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジメトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエトキシ-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メトキシ-6-

5

6

エトキシ-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-エチル-6-ステアリルオキシ-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジクロロ-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-フエニル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジベンジル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-エトキシ-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-クロロ-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2, 5-ジブromo-1, 4-フエニレン) エーテルおよび同等物がある。上記一般式に相当するポリフエニレンエーテルの例は前述した米国特許明細書に見出すことができる。

本発明の目的のため、特に好ましいポリフエニレンエーテルの群は酸素エーテル原子に対する二つのオルソ位にアルキル置換基を有するもの、即ちオルソ位の各Qがアルキル基、最も好ましくは炭素原子1~4のアルキル基を有する上記一般式のポリフエニレンエーテルを含む。この群の代表的な例にはポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジエチル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-エチル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-メチル-6-プロピル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2, 6-ジプロピル-1, 4-フエニレン) エーテル、ポリ (2-エチル-6-プロピル-1, 4-フエニレン) エーテル等がある。

本発明に対し最も好ましいポリフエニレンエーテル樹脂は、ポリ (2, 6-ジメチル-1, 4-フエニレン) エーテルである。

上記ポリフエニレンエーテル樹脂に、下記に示すポリフエニレンエーテル樹脂にブレンドする他の高分子物質を混合したポリフエニレンエーテル組成物を用いることができる。

ポリフエニレンエーテル樹脂にブレンドする他の高分子物質としては、

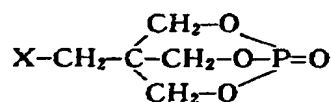
ポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレー

ト、ナイロン、スチレングラフトポリエチレン、スチレングラフトポリプロピレン、スチレングラフトポリアクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレングラフトポリアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレングラフトポリイソブテンなどがあり、これらの中では芳香族系の化合物の高分子物質が好適であり、好ましくは、ポリスチレンまたは耐衝撃性ポリスチレン等のポリフエニレンエーテル樹脂と相溶性を有するスチレン系高分子、あるいはスチレングラフトポリオレフィン等のポリフエニレンエーテル樹脂と親和性の高いスチレン変性高分子が用いられ、また、これらとゴム質高分子あるいは樹脂状高分子が併用される。

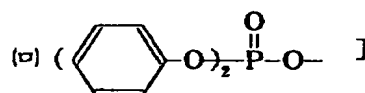
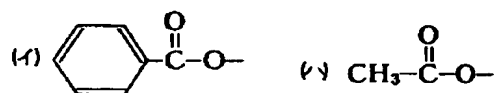
これらの高分子物質は、ポリフエニレンエーテルとの合計量を基準として、80重量%以下、好ましくは20~80重量%の量比でポリフエニレンエーテルと混合される。

## (2) ビシクロリン酸エステル化合物

本発明においてポリフエニレンエーテルにブレンドされるビシクロリン酸エステル化合物は一般式



[式中、Xは次式のエステル基を示す。



で示され、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-ヒドロキシメチル-1-オキシドの4位の水酸基をエステル化することによつて得られる。

ビシクロリン酸エステル化合物は、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-アセトキシメチル-1-オキシド、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-ベ

ンゾイルオキシメチル-1-オキシド、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-ジフェノキシホスフィニルオキシメチル-1-オキシドである。

本発明に用いるビシクロリン酸エステル化合物の添加量は、ポリフェニレンエーテル、または、ポリフェニレンエーテルと他の高分子物質との混合物100重量部に対し、0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。添加量が0.1重量部未満では難燃効果が発現せず、20重量部以上では、物性低下が著しく、実用上問題となる。

### (3) ブレンド方法

本発明の難燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得るためのブレンド方法としては、一般に可塑剤、安定剤、着色剤等をブレンドする際に用いられる種々の方法を適用することができる。

例えば、押出機、プラストミル等のいわゆる一般の混合機を使用し得る。

具体的にはスクリュー径25mmの押出機を用い、シリンダー温度240~330℃、スクリュー回転数20~40回転/分で押出すことにより、目的とする難燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得ることができる。あるいは溶融部セルの温度を240~330℃に保ったプラストミルにて20~40回転/分のスクリュー回転数で5~15分間溶融混合することによっても可能である。

### 実施例 1

#### 組成物の製造

固有粘度0.50dl/g (25℃クロロホルム中にて測定)のポリ(2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレン)エーテル50重量部と高衝撃ポリスチレン(旭ダウ社製、475D)50重量部および、2, 6, 7-トリオキサー-1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-ベンゾイルオキシメチル-1-オキシド5重量部を250℃に保ったプラストミルにて40回転/分のスクリュー回転速度で10分間溶融混合を行って、目的とする難燃性のポリフェニレンエーテル樹脂組成物を得た。

このポリフェニレンエーテル樹脂組成物の燃焼試験結果および熱変形温度を以下に示す如き方法で測定し、その結果を第1表および第1図に示す。

す。

#### 燃焼試験

本発明の難燃性樹脂組成物の難燃性を判定する方法は、米国のUL規格Subject94に準じて次のように行つた。

長さ6インチ、巾1/2インチ、厚さ1/16インチの試験片を空気の動いていない部屋で上端部から垂直方向に据え付け、次に3/4インチの長さのブルーフレームに出すように調節したブンゼンバーナーの炎を試験片下端よりあてる。バーナーの炎を10秒間試験片の下端にあてた後バーナーを除去し、バーナー除去後の燃焼時間を記録する(第1回着火燃焼時間)。

消炎後直ちに試験片の下端に同様な方法で再びバーナーの炎を10秒間あて、再度消炎するまでの時間を記録する(第2回着火燃焼時間)。

また、試験片の下方1フィートのところに綿を置き、試験中火のついた樹脂の滴下による綿の着火性についても記録する。

以上のような試験を5本の試験片について行ない、最高燃焼時間が30秒以内、平均燃焼時間が25秒以内で、5本の試験片中5本とも綿を着火させなければ94VE-I、5本のうち1本でも綿を着火させれば94VE-IIと判定する。最高燃焼時間10秒以内、平均燃焼時間5秒以内で5本の試験片中5本とも綿を着火させなければ94VE-0とする。

さらに5本の平均燃焼時間が25秒以上か最高燃焼時間が30秒以上であれば94HBと判定する。

従つて上述の説明から明らかなように、難燃性の順にならべれば94VE-0、94VE-I、94VE-II、94HBとなる。

#### 熱変形温度

ASTM-D-648に準じ、下記のようにして測定した。

即ち、長さ126mm巾12.6mm厚さ6.3mmの試験片に18.6kg/cm<sup>2</sup>の曲げ応力を加えた状態で試験片を毎分2℃で昇温させ、たわみ量が0.254mmに達した時の温度として求めた。

### 実施例 2

第1表に示す混合割合で、実施例1と同様の実験を行つた。結果を第1表および第1図に示す。

#### 比較例 1、2、3

難燃剤としてトリフェニルホスフエートを用い

第1表に示す混合割合で実施例1と同様の実験を行った。結果を第1表および第1図に示す。

#### 比較例 4

難燃剤を添加せずに実施例1と同様の実験を行った。結果を第1表および第1図に示す。

#### 比較例 5、6

実施例1と同様の実験を表-1に示す混合割合で実施した。結果を第1表および第1図に示す。

#### 実施例 3

実施例1で用いた高衝撃ポリスチレンの代りに、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共

重合体（日本合成ゴム社JSK-15）を用い、第2表に示す混合割合で、実施例1と同様の実験を行った。結果を第2表に示す。

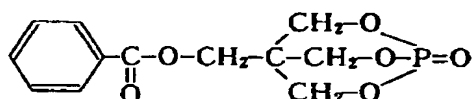
#### 実施例 4、5

5 実施例1で用いた2, 6, 7-トリオキサー1-ホスホビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-4-ベンゾイルオキシメチル-1-オキシドの代りに第2表に示した各種のビシクロリン酸エステル化合物を用い、第2表に示す混合割合で、実施例1と同様の実験を行った。結果を第2表に示す。

第 1 表

	樹脂組成物中の混合割合(重量部)				燃焼試験 (UL-94による格付け)	熱変形温度 (℃)
	ポリフェニレンエーテル樹脂	高衝撃ポリスチレン	難燃化剤			
			ビスクロリン酸エステル化合物	トリフェニルホスフェート		
実施例-1	50	50	5		94VE-I	133
〃-2	〃	〃	10		94VE-I	135
比較例-1	〃	〃		7	94VE-0	115
〃-2	〃	〃		5	94VE-I	119
〃-3	〃	〃		3	94VE-I	126
〃-4	〃	〃			燃 焼	137
〃-5	〃	〃	0.05		燃 焼	137
〃-6	〃	〃	2.5		94VE-0	110

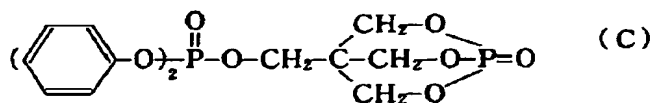
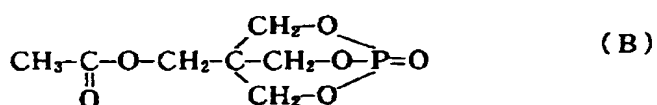
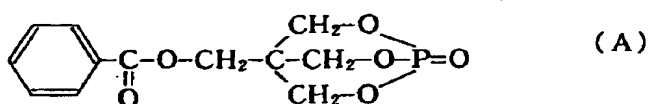
ビシクロリン酸エステル化合物の構造



第 2 表

	樹脂組成物中の混合割合(重量部)					燃焼試験 (UL-94による格付け)	熱変形 温度 (℃)
	ポリフェニ レンエーテ ル樹脂	高分子物質		難 燃 化 剤			
		高衝撃ポリ スチレン	ABS樹脂	ビシクロリ ン酸エステ ル化合物	トリフェニ ルホスフェ ート		
実施例-3	50		50	(A) 5		94VE-I	134
// -4	//	50		(B) 5		94VE-I	133
// -5	//	//		(C) 5		94VE-I	134
比較例-2	//	//			5	94VE-I	119

ビスクロリン酸エステル化合物の構造



## 図面の簡単な説明

第1図は、本発明実施例及び比較例で得られた

樹脂組成物の熱変形温度と燃焼試験における平均燃焼時間の関係を示すグラフである。

第 1 図

